

P C T

RECEIVED

22 JAN 2004

WIPO

PCT

国際予備審査報告

20 AUG 2004

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 N1108PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/01918	国際出願日 (日.月.年) 21.02.2003	優先日 (日.月.年) 22.02.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. 7 C08F220/56, C08F226/02, C08F228/02, C08F2/00, D21H17/37, D21H21/10, D21H21/18		
出願人 (氏名又は名称) 星光PMC株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>11</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 07.08.2003	国際予備審査報告を作成した日 05.01.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 關 政 立 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4 J 8619

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 2, 3, 8-24, 26-66 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 1, 4-7, 25, 25/1 ページ、 07.11.03 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 1-8, 10, 11 項、 07.11.03 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 9 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-8, 10, 11 有
請求の範囲 無

進歩性(IS)

請求の範囲 1-8, 10, 11 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-8, 10, 11 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

国際調査報告で引用した文献

文献1: JP 56-82809 A
文献2: JP 2000-160499 A
文献3: JP 8-333427 A
文献4: JP 9-13297 A
文献5: JP 7-109692 A

(1) 文献1~5には、本願請求の範囲1~8、10、11に記載の製紙用薬品、その製造方法及び該製紙用薬品を含有する紙に係る発明について記載されていない。

よって、本願請求の範囲1~8、10、11に記載の発明は、新規性を有する。

(2) 文献2には、アクリルアミド類、アニオン性ビニルモノマー、カチオン性ビニルモノマー及びN, N'-ビス((メタ)アクリルアミドアルキレン)尿素類を重合して得られる共重合体を含有する製紙用添加剤が記載されているが、本願請求の範囲に記載の一般式(1)に該当のモノマーを用いることは記載されていない。そして、上記一般式(1)に該当のモノマーを用いることは、文献1、3~5の記載から容易に想到し得るものでもない。さらに、上記一般式(1)に該当のモノマーを用いることにより低粘度で分散性、流動性に富むポリマーが得られることが認められるが、そのような効果は、上記いずれの文献にも示唆されていない。

よって、本願請求の範囲1~8、10、11に記載の発明は、進歩性を有する。

製紙用薬品、その製造方法、及びそれを含有する紙

技術分野

本発明は、製紙用薬品、前記製紙用薬品の製造方法、及びそれを含有する紙に関し、詳しくは、酸性、中性、ないしは、アルカリ性領域での抄紙系で、優れた紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面紙力向上効果、特に優れたサイズ度向上効果を発現しうる製紙用薬品、そのような製紙用薬品を形成し得る（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法、及び前記（メタ）アクリルアミド系ポリマーを用いたところの、破裂強度、内部結合強度等の諸特性に優れた紙に関する。

背景技術

従来より製紙工程において、抄紙機の高速化に伴う生産性の向上、又は紙の品質向上を図るために種々の製紙用薬品が用いられてきた。とりわけ（メタ）アクリルアミド系ポリマーは紙質向上及び生産性向上を図る上で重要な薬品であり、その使用範囲は益々広まると共に、薬品の改良が進んでいる。

（メタ）アクリルアミド系ポリマーは紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面紙力向上効果、サイズ度向上効果等のある製紙用薬品として広く用いられている。また（メタ）アクリルアミド系ポリマーは、そのイオン性の観点から、アニオン性、カチオン性、及び両性のポリマーに分類されている。まず、1960年代に、アニオン性（メタ）アクリルアミド系ポリマーが硫酸バンドと併用されるようになった。次いで、1970～80年代に、濾水性及び歩留りの改善を目的に、カチオン性を導入したマンニツヒ変性（メタ）アクリルアミド系ポリマー、及びホフマン変性（メタ）アクリルアミド系ポリマー等が使用されるようになった。しかし、これらの変性（メタ）アクリルア

紙力向上効果、特にサイズ度向上効果に優れる製紙用薬品、その製紙用薬品を含有する紙、そのような製紙用薬品の製造方法を提供することを目的とする。

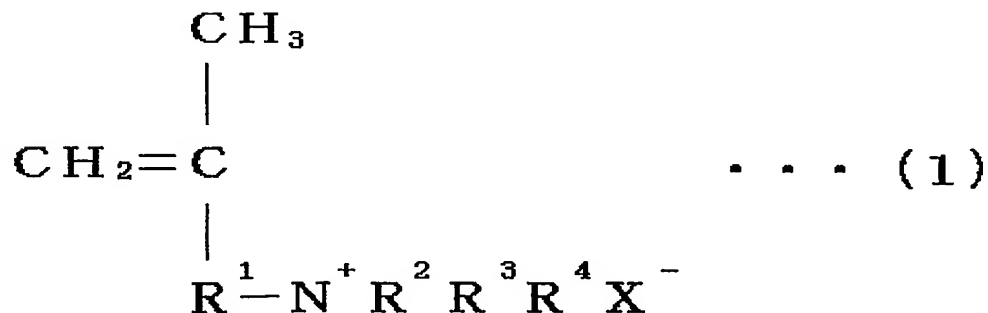
発明の開示

本発明者は、前記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリマーの粘度を低下させる機能を持つモノマーとして本願発明の一般式（１）で示される３級または４級のメタリルアンモニウム塩を使用することで、未反応のモノマーが少なく製紙用薬品として用いることができる（メタ）アクリルアミド系ポリマーを製造することが可能であり、また下記一般式（１）で示される３級または４級のメタリルアンモニウム塩を使用した（メタ）アクリルアミド系ポリマーを製紙用薬品として用いた場合、紙力増強効果、濾水性向上効果、歩留り向上効果、層間紙力向上効果、表面紙力向上効果、特にサイズ度向上効果に優れる製紙用薬品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち前記課題を解決するための手段である本発明は、

（１） 下記一般式（１）で示されるモノマー（ａ）と、下記モノマー（ｂ）と、下記モノマー（ｃ）とを重合してなる（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする製紙用薬品である。

（ａ）一般式（１）



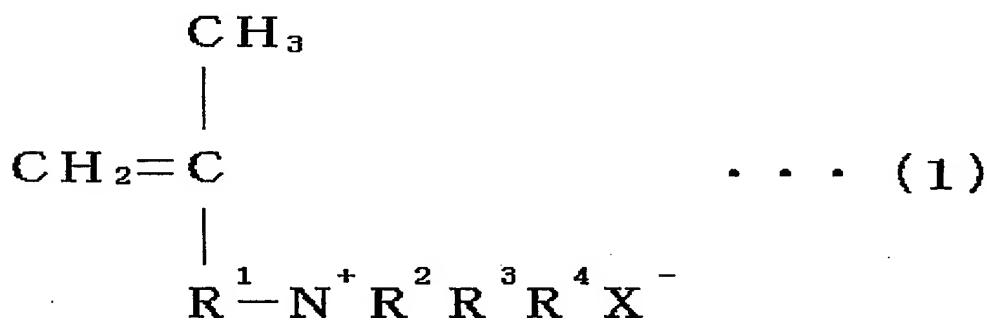
〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $R^2 \sim R^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数22以下のアルキル基を表す（但し、 $R^2 \sim R^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

(c) 上記一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマー
前記課題を解決するための手段である本発明は、

(2) 下記一般式(1)で示されるモノマー(a)と、下記モノマー(b)と、下記モノマー(c)と、架橋剤(d)とを重合してなる(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする製紙用薬品である。

(a) 一般式(1)



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $R^2 \sim R^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数22以下のアルキル基を表す（但し、 $R^2 \sim R^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

(c) 上記一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマー
前記課題を解決するための手段である本発明は、

(3) 前記(1)に記載のモノマー(a)、モノマー(b)、及びモノマー(c)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノ

ノマーを添加することを特徴とする前記（１）に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法である。

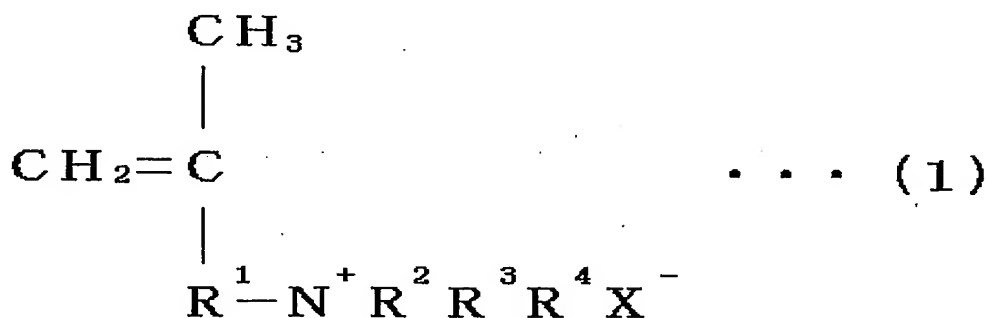
前記課題を解決するための手段である本発明は、

（４） 前記（２）に記載のモノマー（ａ）、モノマー（ｂ）、モノマー（ｃ）、及び架橋剤（ｄ）よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする前記（２）に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

（５） 下記一般式（１）で示されるモノマー（ａ）と、下記モノマー（ｂ）と、下記モノマー（ｃ１）と、下記モノマー（ｃ２）と、架橋剤（ｄ）とを重合してなる（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする製紙用薬品である。

（ａ） 一般式（１）



〔式中、 R^1 は炭素数１～４のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数２以下アルキル基を表す（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

（ｂ）（メタ）アクリルアミド、

（ｃ１）（メタ）アリルスルホン酸（塩）、

（ｃ２）上記モノマー（ａ）と上記モノマー（ｃ１）を除くイオン性モノマー

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(6) 前記(5)に記載のモノマー(a)、モノマー(b)、モノマー(c1)、モノマー(c2)、及び架橋剤(d)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする前記(5)に記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(7) 前記重合が(e)尿素類化合物の存在下で行われてなる前記(1)、(2)、及び(5)のいずれかに記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする製紙用薬品である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(8) 前記重合が(e)尿素類化合物の存在下で行われることを特徴とする前記(3)、(4)、及び(6)のいずれかに記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(9) 前記(1)、(2)、(5)、及び(7)のいずれかに記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品が紙力増強剤であることを特徴とする製紙用薬品である。

前記課題を解決するための手段である本発明は、

(10) 前記(9)に記載の製紙用薬品を含有する紙である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるモノマー(a)は下記一般式(1)で示される化合物であり、これらは一種単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。また、これらは粉体でも、溶液でも使用することができる。

(a) 一般式(1)

することを特徴とする本発明に係る（メタ）アクリルアミド系ポリマー含有の製紙用薬品の製造方法につき、製紙用薬品、及び（メタ）アクリルアミド系ポリマーの性状の面からは、モノマー類（A）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分を含有するモノマーが好ましい。モノマー類（B）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（c）成分のみを含有するモノマー、及び前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分を含有するモノマーが好ましい。

前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする本発明に係る（メタ）アクリルアミド系ポリマー含有の製紙用薬品の製造方法につき、製紙用薬品、及び（メタ）アクリルアミド系ポリマーの性状の面からは、モノマー類（A）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分を含有するモノマーが好ましい。モノマー類（B）は、前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分の少なくとも一成分を含有するモノマーであればよく、中でも、前記モノマー（c）を単独で含有するモノマー、前記モノマー（a）、モノマー（b）、及びモノマー（c）の各成分を含有するモノマー、及び前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、及び架橋剤（d）の各成分を含有するモノマーが好ましい。

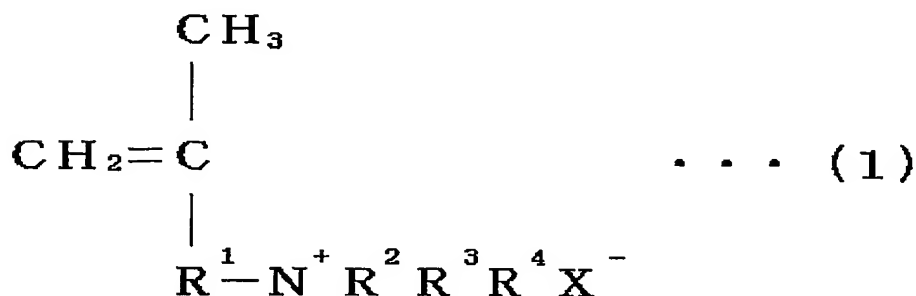
前記モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c1）、モノマー（c2）、及び架橋剤（d）の各成分よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする本発明に係る（メタ）アクリルアミド系ポリマー含有の製紙用薬品の製造方法につき、製紙用薬品、

および (メタ) ア

請求の範囲

1（補正後）． 下記一般式（1）で示されるモノマー（a）と、下記モノマー（b）と、下記モノマー（c）とを重合してなる（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする製紙用薬品。

（a）一般式（1）



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数22以下のアルキル基を表す（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

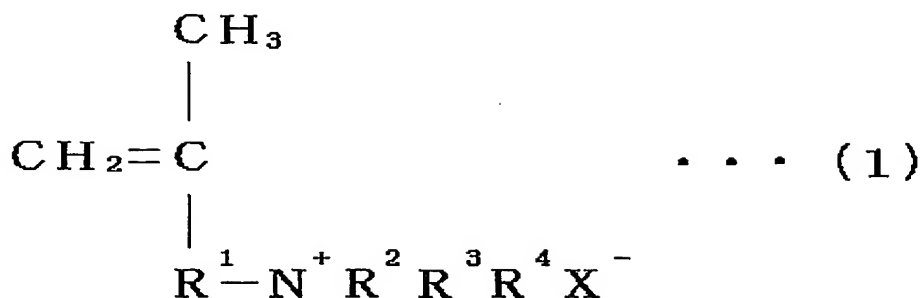
（b）（メタ）アクリルアミド、

（c）上記一般式（1）で示されるモノマー（a）を除くイオン性モノマー

2（補正後）． 下記一般式（1）で示されるモノマー（a）と、下記モノマー（b）と、下記モノマー（c）と、架橋剤（d）とを重合してなる（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする製紙用薬品。

（a）一般式（1）

67



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数2以下のアルキル基を表す（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

(c) 上記一般式(1)で示されるモノマー(a)を除くイオン性モノマー

3 (補正後) . 前記請求項1記載のモノマー(a)、モノマー(b)、及びモノマー(c)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする請求項1記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法。

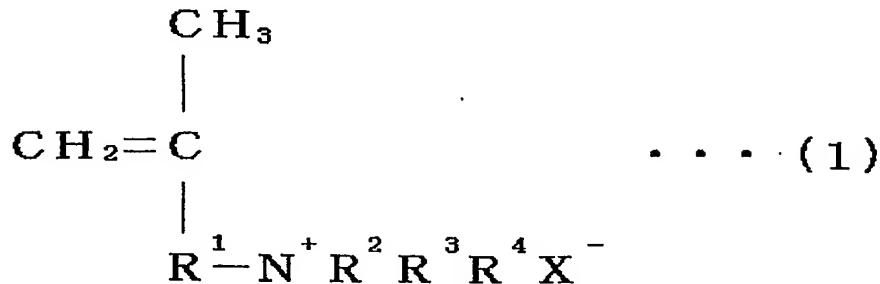
4 (補正後) . 前記請求項2記載のモノマー(a)、モノマー(b)、モノマー(c)、及び架橋剤(d)よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする請求項2記載の(メタ)アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法。

5 (補正後) . 下記一般式(1)で示されるモノマー(a)と、下記

68

モノマー (b) と、上記モノマー (c 1) と、下記モノマー (c 2) と、架橋剤 (d) とを重合してなる (メタ) アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする製紙用薬品。

(a) 一般式 (1)



〔式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は水素原子または、置換基を有しても良い炭素数22以下のアルキル基を表す（但し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のいずれか二種および三種が水素原子である場合を除く。）。 X^- は無機酸類、又は有機酸類のアニオンを表わす。〕で示される化合物、

(b) (メタ) アクリルアミド、

(c 1) (メタ) アリルスルホン酸 (塩)、

(c 2) 上記モノマー (a) と上記モノマー (c 1) を除くイオン性モノマー

6 (補正後) . 前記請求項5記載のモノマー (a)、モノマー (b)、モノマー (c 1)、モノマー (c 2)、及び架橋剤 (d) よりなる群から選択される少なくとも一種を重合させ、重合途中で残余のモノマーを添加することを特徴とする請求項5記載の (メタ) アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法。

7 (補正後) . 前記重合が (e) 尿素類化合物の存在下で行われてなる (メタ) アクリルアミド系ポリマーを含有することを特徴とする請求

項 1、2、及び 5 の どれか一項に記載の製紙用薬品

8（補正後）． 前記重合が（e）尿素類化合物の存在下で行われることを特徴とする請求項 3、4、及び 6 のいずれか一項に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品の製造方法。

9（削除）．

10（補正後）． 前記請求項 1、2、5、及び 7 のいずれか一項に記載の（メタ）アクリルアミド系ポリマーを含有する製紙用薬品が紙力増強剤であることを特徴とする製紙用薬品。

11（補正後）． 請求項 10 に記載の製紙用薬品を含有する紙。